

008182034

WPI Acc No: 1990-069035/199010

Fluorocarbon elastomers for fuel lines - crosslinked by high energy radiation

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN )

Inventor: SIDNEY L A N; STIVERS D A

Number of Countries: 008 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 357329	A	19900307	EP 89308546	A	19890823	199010 B
JP 2209928	A	19900821	JP 89221387	A	19890828	199039

Priority Applications (No Type Date): US 88237545 A 19880829

Cited Patents: 4.Jnl.Ref; A3...9122; EP 164201; EP 203457; JP 59227437; JP 61021114; JP 61095015; No-SR.Pub; US 3894118

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 357329 A E 16

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

Abstract (Basic): EP 357329 A

A method for preparing a fluorocarbon elastomer by crosslinking a substantially amorphous copolymer of vinylidene fluoride with at least one other copolymerisable F contg. monomer e.g. hexafluoropropylene. The method comprises 1) blending 100 pbw copolymer with at least 2 pbw of a polyfunctional acrylate plus, when the acrylate is present in less than 8 pbw, sufficient thermal curing agent to allow moulding and, when the acrylate is difunctional, adding a basic compound. 2) moulding the blend at 60-100 deg. C and 3) exposing to 0.1-20M rads of high energy ionizing radiation of room temp. The moulded article is then post-cured at 175-260 deg. C.

USE/ADVANTAGE - These fluorocarbon elastomers are highly resistant to gasoline and other fuels and are more resistant to heat than hydrocarbon elastomers. This makes them ideal for use as fuel lines for aircraft and automotive vehicles as well as O-rings, shaft seals and gaskets. Fuel lines can be produced without using a mandrel, does not require in use a jacket or a heat shield to prevent fires and can be made at a cost not that much higher than that of nylon fuel line tubing. These polymers have a tensile strength of at least 20 MPa, an elongation of at least 125%, 100% modular in tension of at least 16 MPa and at most 12% set at break.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-209928

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 J 3/24	CEW	8115-4F
C 08 F 8/00	MFV	7921-4J
C 08 L 27/16	LGL	7445-4J
// B 29 C 35/08		8415-4F

④3公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全15頁)

④発明の名称 フルオロカーボンエラストマーの電離放射線による架橋方法

②特 願 平1-221387

②出 願 平 1 (1989) 8 月 28 日

優先權主張      ③<sup>2</sup>1988年8月29日③<sup>3</sup>米國(U S)③<sup>1</sup>237545

⑫発明者 ルアン ネベル シ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール，３エム セン  
ドニイ ター（番地なし）

⑫発明者 デビッド アルウィン アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール，３エム セン  
ステーパーズ ター（番地なし）

⑦出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファ クチュアリング カンパニー  
アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール、 3 エム センター（番地なし）

⑦④代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 繼

# 1. 発明の名称

フルオロカーボンエラストマーの電離放射線による架橋方法

## 2.、特許請求の範囲

(1) ピリデンフルオライドと少なくとも1種の共重合性、弗素含有モノマーとの実質的に非品質のコポリマーの架橋方法であつて、

(ii) 該コポリマー 100 部に対して、少なくとも 2 重量部の多官能値アクリレートに、該アクリレートの量が 8 部未満のときは混合物を成形して付形物体を形成しうるのに十分な熱硬化剤を加えて混合し、そして、該アクリレートが 2 官能値のときは塩基を含めて混合し；

(iii) 該混合物を付形物体に形成し；そして  
(iv) 該物体を 0.1 ~ 20 Mrads の高エネルギー  
— 電離放射線 で照射する

諸工程から成ることを特徴とする前記の方法。

(2) 前記の付形物体を、工程(iii)の間60°～100℃の間の温度で成形する請求項1に記載の方

法。

(3) 工程図の間、前記の物体の温度がほぼ通常の室温である請求項 2 に記載の方法。

(4) 175°～260℃の温度で前記の物体を後硬化させる工程例を加える請求項3に記載の方法。

(5) 前記の混合工程(ii)を溶液中で行い、そして成形工程(iii)を室温で行う請求項1に記載の方法。

(6) 前記の熱硬化剤を工程(ii)において使用し、そして工程(iii)を150°~200℃の温度で行う請求項1に記載の方法。

(7) 175°～260℃の温度で前記の物体を機械化させる工程④を加える請求項6に記載の方法。

(8) 前記の共重合性、弗素含有モノマーを、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンから選ぶ請求項1に記載の方法。

(9) 前記の高エネルギー放射線が電子ビームである請求項1に記載の方法。

(10) 前記の高エネルギー放射線が、 $\gamma$ -線である請求項1に記載の方法。

(11) 熱硬化剤を工程(1)に含める請求項1に記載の方法。

(12) 前記の熱硬化剤が、ポリフェノール、オニウム化合物および酸受容体の混合物から成る請求項1に記載の方法。

(13) 前記の多官能価アクリレートが少なくとも3官能価である請求項1に記載の方法。

(14) 前記の多官能価アクリレートを、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジペンタエリトリールヒドロキシペンタアクリレートおよびペンタエリトリールトリアクリレートから選ぶ請求項1に記載の方法。

(15) 前記のコポリマーが、10~90部のビニリデンフルオリドとこれに相応して90~10重量部の共重合性、弗素含有モノマーとのコポリマーである請求項1に記載の方法。

(16) 前記のコポリマーが、25~80部のビニリデンフルオリドとこれに相応して75~20重量部の前記の少なくとも1種の共重合性、弗素含有モノマーとのコポリマーである請求項1に記載の方法。

(17) 工程(1)において形成される前記の付形物体がチューブである請求項1に記載の方法。

(18) 工程(1)において形成される前記の付形物体が、エレクトロルミネツセントシートである請求項1に記載の方法。

(19) ビニリデンフルオリドと少なくとも1種の共重合性、弗素含有モノマーとの架橋された実質的に非晶質のコポリマーであつて、

該コポリマーが少なくとも20MPaの引張強さ、少なくとも125%の伸び、少なくとも16MPaの100%引張モジュラスおよび最大で

12%の破断点残留歪を有することを特徴とする前記のコポリマー。

(20) 少なくとも10MPaの149℃での引張強さおよび少なくとも75%の破断点伸びをさらに有する請求項19に記載のコポリマー。

(21) 請求項1の方法によつて製造された、ビニリデンフルオリドと少なくとも1種の共重合性、弗素含有モノマーとの架橋、実質的に非晶質コポリマー。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 本発明の背景

#### 本発明の分野

本発明は、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンのような共重合性、弗素含有モノマーとのコポリマーの架橋によつて製造されたエラストマーに関する。本発明はまた、例えばX線、 $\gamma$ -線、電子、陽子、重陽子、 $\alpha$ -粒子および中性子のような電離放射線によるこれらコポリマーの架橋方法に関する。

#### 関連技術の説明

ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレン(これはまた「ヘキサフルオロプロペン」またはパーフルオロプロペンとも呼ばれる)とのコポリマーは30年以上前から入手でき、現在ではE. I. duPont de Nemoursによつて「Viton」として、そして3Mから「Fluorel」として市販されている。最近、Asahi Glass Co. はビニリデンフルオリド、プロピレンおよびテトラフルオロエチレンのコポリマーである「Aflas」200(U.S.A. 3Mから入手できる)を導入した。本明細書においては、これらのコポリマーのすべてを「フルオロカーボンエラストマー」と呼ぶ。フルオロカーボンエラストマーは、典型的には、ビスフェノールAFのようなポリフェノール、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライドのようなオニウム化合物を酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムのような酸受容体とのブレンドのような硬化(架橋)剤と配合された非晶質ガムである。得られた組成物は、成形または押出によつてロツド、チューブ、O-リング、シャフトシール、

ガスケツトおよびシートに成形し、次いで加熱して架橋させてエラストマー状態にすることができる。

フルオロカーボンエラストマーガムは、秩序結晶化度領域が実質的に無いときは非晶質であると見做される。ポリマーにおける結晶化度は、X線および電子回折図、複屈折測定および光散乱における鮮鋭な特徴によつて証明できる。かような結晶化度の秩序表示が実質的にないポリマーを非晶質と呼ぶ (G. Odian, 「Principle of Polymerization」第2版、第2章25～29頁、John Wiley & Sons, New York, 1981年参照)。

良好な伸びと共に最高の引張強さおよび100%モジュラスを有する公知のフルオロカーボンポリマーは、U.S.P. No. 4,446,270 (Guenther 等) に開示されているポリマーであると考えられている。これらは、ビニリデンフルオリドのような弗素含有モノマーとヘキサフルオロプロパンのような共重合性、弗素含有モノマ

ーとを共重合させ、選択された加硫剤と共に熱硬化される非晶質を生成させることによつて得られる。Guenther 特許の加硫性組成物は一般に、カーボンブラックのような充填剤を含有する。

1968年7月17日に公告されたU.K.P.

Spec. No. 1,120,131 (Claburn) には、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーは例えば過酸化剤またはアミンのような「化学的手段」によつて、または例えば $\gamma$ -線もしくは加速電子のような高エネルギー放射線によつて架橋できる。一般に架橋工程の後には200℃・・・の範囲内での温度で長時間の後硬化を行う。十分な程度の架橋度を得るための線量は約10 Mrads であると述べられている (1頁、36～52行)。Claburn明細書の発明には、架橋性組成物にポリビニリデンフルオリドのような結晶性フルオリドポリマーを添加して「ジェット航空機のエンジン近くの電線用のハーネス (harness) 成形」のような目的のための高収縮を得ることが含まれる。

U.S.P. No. 2,965,553 (Dixon 等) は、 $\beta$ 線または $\gamma$ 線のような高エネルギー電離放射線の使用による高分子量フルオロカーボンエラストマーポリマーの硬化に特に関するものである。Dixon 特許に挙げられている多数のポリマーの中には、ビニリデンフルオリドとやはり「ヘキサフルオロプロパン」と呼ばれているヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーが含まれている。これらのポリマーを「N-置換マレイミド、N, N'-置換-ビスマレイミド並びにビスアクリルアミドおよび環状トリスアクリルアミドから成る群から選ばれる遊離基受容体のポリマー、約0.5～約6重量%と配合し、次いで配合ポリマーを電離放射線で処理する」(コラム1,46～54行)

Lipko 等は「Transparent Fluorocarbon-based Semi-IPN Elastomers by High-Energy Radiation Method」, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 2739-2755 (1979) において、ビニリデンフルオリ

ドとヘキサフルオロプロピレンとのフルオロカーボンエラストマーポリマーに少量の多官能価モノマーを添加し、次いで高エネルギー放射線によつてその場所で該モノマーを重合させて浸透性網状構造 (interpenetrating network) (IPN) を得ることを論議している。「1系列においては0～7% TMPTM (トリメチロールプロパントリメタクリレート) を含有するフルオロカーボンエラストマー試料を製造し、第2系列においては1%のTMPTMおよび15～30%のn-ブチルアクリレートを含む試料を製造した」(2741頁)。放射線はCo-60 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、または紫外線からであつた。 $\beta$ -および $\gamma$ -線量は0～10 Mradの間であつた。

Lipko の発表には：「この研究計画において迫及している主要な性質は、光学的透明性と組合された減少したクリープおよび大きい靱性を有するフルオロカーボン-基剤エラストマーであつた。機械的および物理的研究に基づいて、3%量のTMPTMが最良であつた。比較的多量のTMPTM

M (5%) ではクリープおよび抽出物%は低かったが、光学的配慮から上膜濃度3%が必要であった」(2754頁)と結論を下している。

U.S.P.No 4, 652, 592 (Kawashima 等) は、結晶性になるように化学的に改質したフルオロカーボンエラストマーに関する。これらのフルオロカーボンエラストマー製造用に使用した物質の中には、不飽和過酸化物によつて重合させたビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンが含まれている。次いでこれらの各フルオロカーボンエラストマー上に、基組成物中におけるパーオキシ結合を分解するのに十分に高い温度で弗素含有結晶性ポリマーをグラフトさせる。適切な量のトリアリルシアヌレートを含む得られたグラフトコポリマーを付形物体に成形し、これをC60または電子ビーム源からのβ線のような電離放射線で照しコポリマーを架橋させる。照射は0.1~20 Mradであり、これ以上であると照射コポリマーの劣化が始まる。Kawashima 特許では、トリアリルシアヌレートの添加によつて付

形物体の機械的性質および耐熱性が改良される結果「輻射線誘導架橋後に付形物質は200℃をはるかに超える温度まで溶解せず、かつ、形状を失はない」と述べられている。

U.S.P.No 4, 417, 174 (Kawaji 等) は、硫化亜鉛のような燐光粉末をビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとのフルオロカーボンエラストマーコポリマーおよび加硫剤と混合したエレクトロルミネッセンスセルまたはパネルに関する。次いで、これを150℃で加硫してルミネッセンス層を形成する。実施例2では「アミン、ポリオールまたは過酸化物のような加硫剤を使用する」。「非弗素化合物の代りにかようなルミネッセント層の使用によつて、比較的良好な耐湿性および比較的良好な耐熱性が得られ、後者の性質によつて比較的高い電圧が適用できる。このため光度が高く、かつ高度に信頼性あるルミネッセントセルが得られる。」

1986年1月29日に公開された日本国特許出願No JP 61-21114 (Yasuda) は、結晶

性セグメントを含むプロツクコポリマーであるフルオロカーボンエラストマーであり、特に、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーであるフルオロカーボンエラストマーに関する。これらのエラストマーの燃焼性および耐熱老化性は、亜鉛または鉛の化合物を添加し、電子ビームの適用によつて硬化させることによつて促進されるといわれている。出発組成物には弗素化コポリマー100重量部当り3または5部の架橋剤のいずれかが使用される。大部分の実施例における架橋剤はトリメチロールプロパントリーアクリレートまたはトリメチロールプロパントリーメタクリレートのいずれかを明らかに示している「MTP T」であるといわれている。Yasuda出願では、熱によつてチューブを硬化させるときは、熱変形の問題があるため電子ビーム硬化のような輻射線硬化が好ましいと述べられている。

欧州特許出願No 203, 457 (Ueno) では、テトラフルオロエチレン-プロピレンコポリマー

および結晶性ビニリデンフルオリド-フルオロオレフィンコポリマーと架橋(硬化)剤とのブレンドを成形し、次いで、電子ビームで照射して熱収縮性物品が製造できると述べられている。「ビニリデンフルオリド-フルオロオレフィンコポリマーのフルオロオレフィン含量は、予定された所望程度の機械的強度を得るための結晶性ポリマーの性質を有するコポリマーにするため1~20 mol %に固定する」(5頁)。「本発明において使用できる架橋剤の例には、トリアリルシアヌレート、ジアクリレート…、ジメタクリレート…、トリメタクリレート…、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、などが含まれる」(6頁)。輻射線架橋フルオロエラストマー組成物は、改良された機械強度および改良された温度特性を示すと説明されている。

フルオロカーボンエラストマーは、炭化水素エラストマーよりガソリン並びに他の燃料に対する高い耐性および良好な耐熱性であるため、これらは航空機および自動車の燃料ライン、Oリング、

シャフトシールおよびガスケットのような目的に使用される。燃料ライン用に使用するためには、チューブが潰れないようにマンドレル上にチューブとして押出し、次いで非晶質ガスを熱架橋させる前にジャケットに包んだ。押出チューブは十分な構造的安定性を維持するためにかように付形および硬化させる。

ナイロンは燃料に対して良好な耐性を有し、かつ、十分な構造的安定性を有するのでナイロンチューブはジャケットなしで燃料ラインとして使用できる。これらの理由およびナイロンはフルオロカーボンエラストマーよりはるかに安価であるため、フルオロカーボンエラストマーより耐熱性があるに低いにも拘らず燃料ラインチューブとしてしばしば使用されている。かような用途において、ナイロンはエンジンからの熱に曝されたとき溶融または脆くなり易く、重大な火災の原因として指摘されて来た。この理由のために、ある区域におけるナイロン燃料ラインの遮熱材の使用が必要となるかまたはこれらの区域のナイロンをジャ

ケット付フルオロカーボンエラストマーに取換える必要が生ずる。

若干のフルオロカーボンエラストマーは高い誘電率を有し、かつ、耐湿性であるため、これらはエレクトロルミネツセンス表示パネルにおいて有用である。

#### 本発明の要約

本発明によつて、良好な耐火性を有する第1位の燃料ラインチューブと考えられるものがマンドレルを使用せず、火災防止のためにジャケットまたは遮熱材のいずれかを必要とせず、しかも、ナイロン燃料ラインチューブの価格をあまり超えることなく製造できる。さらに広義には、本発明によつて、耐燃料性および低温性能のような他の特性を犠牲にすることなく極めて高い引張強さおよび伸びを有するフルオロカーボンエラストマーが提供される。これらの能力はビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンのような少なくとも1種の共重合性、弗素含有モノマーとの実質的に非晶質コポリマーを次の工程によつて架橋さ

せることによつて得られる：

(i) 該コポリマー100部と少なくとも2重当部の多官能価アクリレートに、アクリレートの量が8部未満のときは、混合物を成形して付形物体を形成するのに十分な熱硬化剤を加えて混合し、そして、アクリレートが2官能価のときは塩基を含ませて混合し；

(ii) 前記の混合物を付形物体に形成し；そして

(iii) 該物体を電離放射線の0.1～20 Mradsで照射する。

好ましくは工程(ii)に続いて該物体を175°～260℃で約24時間後硬化させる工程(iii)を行う、この工程によつて比較的減少した破断点残留歪%および比較的大きい硬さが得られるためである。後硬化はまた引張強さを増加させ、かつ圧縮永久歪を減少させる、後者はOリング、ガスケットおよびシャフトシールに特に重要である。実質的に260℃以上での後処理はエラストマー特性を劣化させる。

工程(iii)において形成される付形物体がシートの

ときは、混合工程(ii)は溶液中において行う。この場合、熱硬化剤を利用するのに必要な熱がシートを变形させる傾向があるため熱硬化剤は使用しないのが好ましい。さらに、かようなシートの用途には透明性を要求されるものがあるが、透明性は熱硬化剤によつて減少する傾向がある。混合工程(ii)を溶液中において行うときは、成形工程(iii)は室温で行い自立性フィルムまたは金属または有機基体上の被覆を製造できる。

燃料ラインチューブの形成のように成形される付形物体を押出によつて形成するときは、混合工程(ii)は無溶剤で実施できる。この場合、硬化の熱が、例えば非支持チューブを潰すような、押出生成物を变形させる傾向があるため熱硬化剤を使用しないのが好ましい。

熱硬化剤を使用しないときは、工程(ii)において形成された混合物は上記した特性を達成するために少なくとも8重量%の多官能価アクリレートを含有しなければならない。他の性質を犠牲にすることなく真に高い引張強さおよび伸びを得るため

には、混合物は少なくとも10重量%の多官能値アクリレートを含むべきである。

工程(II)において形成される付形物体がO-リングの製造のような成形による場合には、工程(II)において形成される混合物は、付形物体が取出せるように熱硬化剤を含めるべきであり、かつ、成形を硬化温度（例えば150～200℃）で行うべきである。成形品取出後に付形物体を工程(II)において照射して、照射によつて付与される特性を得ることができる。

上記に概略説明した成形によつて形成された生成物は、典型的には非常に高い引張強さは要求されないが、それらに要求される性質は2重量部程度の少ない多官能値アクリレートの使用によつて得られる。さらに、これらの性質は先行技術においてフルオロカーボンエラストマーの熱硬化用に必要であつた量より著しく低く、多くてもその約1/4の硬化剤の使用によつて達成できる。

熱硬化剤を使用せず、かつ、多官能値アクリレートが2官能値のときは、工程(II)の前に増基をコ

ポリマー中に繰込む。有用な増基には酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび酸化バリウムが含まれる。

熱硬化剤はこれが多官能値アクリレートと反応せず、かつ、照射工程(II)の不活性で留まるものを選定すべきである。熱硬化剤を使用するとき、多官能値アクリレートは成形工程(II)の温度でこれが実質的に不活性であるように選ぶべきである。好ましい硬化剤はビスフェノールAFのようなポリフェノール、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライドのようなオニウム化合物および酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムのような酸受容体の混合物である。

フルオロカーボンエラストマーコポリマーの架橋に電離放射線を使用することによつて、従来の熱硬化方法において使用されてきた高い温度（典型的には160℃またはそれ以上）に露置する必要はない。熱硬化方法とは対照的に、上記の方法によつてコポリマーを60℃～100℃の範囲より高い温度に加熱することなく商業的に有用な生

産速度を達成できる。この温度を低く保持することによつて、新規のフルオロカーボンエラストマーからその形状保持のためにジャケットを付する必要のないチューブが製造できる。

本発明のフルオロカーボンエラストマーの引張弾性率は、任意の公知の弗素化エラストマーより良好なエラストマーのすべての重要な特性を犠牲にすることなくはるかに高くすることができ、従つて、これは他の観点においても改良ができる。例えば、新規のフルオロカーボンエラストマーは驚ろくべき広い範囲の引張弾性率範囲および硬さと組合された顕著に高い引張強さおよび伸びを有することができる。所望のモジュラスおよび硬さは、性質をかように変化させるために従来技術では配合を変更する必要があつたのと異なり、電離放射線の線量を単に変更するだけで達成できる。さらに、本発明のフルオロカーボンエラストマーで得られる広範囲のモジュラスおよび硬さは、良好なエラストマーで予想される他の性質を犠牲にすることなく達成できる。

本発明の好ましいフルオロカーボンエラストマーは少なくとも20MPaの引張強さ（ASTM D412）および少なくとも125%の伸び、少なくとも16MPaの引張弾性率および最大12%の破断点残留歪を有する。驚ろくべきことに、特性のこの組合せは強化剤を使用しないで得られる。先行技術のフルオロカーボンエラストマーは、カーボンブラックのような強化剤を高度に充填して約20MPaの引張強さを有し、これらの使用はゴム状性質を減少させる傾向がある。

#### 詳細な説明

電離放射線の有用の源の中には、電子ビーム、コバルト60からのγ線、X線、陽子およびα粒子がある。電子ビームはその加速電圧が付形物体を透過するのに十分なときは好ましい源である。これには通常150KeVを必要とする。

上記の方法の工程(II)において、照射は好ましくはフルオロカーボンエラストマーを十分に架橋させるのに必要な量を超えない。好ましい照射量は0.2～10Mradの間である。この範囲以下であ

ると付形物体に所望の引張強さおよび性質のバランスが得られない。例えば、付形物体がチューブのときは、使用時に潜在的に遭遇する高温でその形状を保つことができない。前記の照射量が範囲を超えると、電離放射線が架橋ポリマーのエラストマー性を破壊する危険がある。少なくとも15 MPaの100%引張モジュラスを有するフルオロカーボンエラストマーならばジャケットなしで燃料ラインチューブとして使用できるから照射量は新規のフルオロカーボンエラストマーにかようなモジュラスを付与するのに十分な量であるのが好ましい。

付形物品が不透明のときは、加工助剤として、および強化効果を付与するために工程(1)においてカーボンブラックを添加できる。先行技術と同様に、カーボンブラックの量はコポリマー重量と等しくできるが、本発明においてはフルオロカーボンエラストマーの架橋強化がカーボンブラックの強化効果を目立たなくする程度に大きい。従つて、カーボンブラックの量は好ましくはコポリマーの

60重量%を超えない。それでないとい、得られたフルオロカーボンエラストマーは硬くなり過ぎて、良好なエラストマーで予想される性質を示さない。

付形物体をチューブとして押出すときには、カルナウバワックスのようなワックスをフルオロカーボンエラストマーコポリマー100重量部当り5部まで押出助剤として添加してチューブに望ましい平滑な表面を付与することができる。ワックスの大量の添加は得られるフルオロカーボンエラストマーの物理的性質を對うおそれがあるからこの目的達成のためには最少量(コポリマーの2重量%までのような)が好ましい。

新規のフルオロカーボンエラストマーは高い伸びのためにOリングのような伸びが要求される箇所に比較的容易に設置することができる。新規のフルオロカーボンエラストマーはまた高められた温度での顯著に高い引張強さを有し、従つて、これらをシャフトシール、充填、および各種の油井部品として特に有用にしている。新規のフルオロカーボンエラストマーはまた、ガスケットおよ

びOリング用として重要な性質である低%の破断点残留歪および低圧縮永久歪を有する。

新規の架橋フルオロカーボンエラストマーは、約10~90部のビニリデンフルオリドおよびこれに相応して約90~10重量部の共重合性弗素含有モノマーを使用して製造できる。コポリマーが実質的に非晶質であるためにビニリデンフルオリドの割合は実質的に80部を超えないことが好ましい。これに対して、良好なエラストマー特性を得るためには、ビニリデンフルオリドの割合は少なくとも25部が好ましい。モノマーの割合並びに加工条件および非晶質弗素含有コポリマーに添加する多官能価アクリレートのような物質の選択によつて、本発明の架橋フルオロカーボンエラストマーは物理的性質が互に著しく相異なる。

有用な共重合性弗素含有モノマーには：クロロトリフルオロエチレン、2-クロロパーフルオロプロピレン、フルオロカーボンメチルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオ

ロエチン、1-ヒドロパーフルオロプロピレン(すなわち、 $\text{CFH}=\text{CFCF}_3$ )、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,1-クロロフルオロエチレンおよびビニリデンフルオリドが含まれる。ビニリデンフルオリドおよび1種以上のこれらの弗素含有モノマーは、エチレンおよびプロピレンのような他のオレフィン化合物とも共重合できる。本発明の好ましいフルオロカーボンエラストマーは、ビニリデンフルオリドと各二重結合炭素原子上に少なくとも1個の弗素原子置換基を含有する少なくとも1種の末端不飽和フルオロモノオレフィンとのコポリマーであり、該フルオロモノオレフィンの各炭素原子は弗素、塩素、水素または低級フルオロアルキル(例えば1~4炭素原子のパーフルオロアルキル)または1~4炭素原子のフルオロアルコキシ基のみで置換されている前記の末端不飽和フルオロモノオレフィン、特にヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび1-ヒドロパーフルオロプロペ



ンとのコポリマーである。特に好ましいものは U.S.P.No 3, 051, 677 および 3, 318, 854 に記載されているように、ヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドとの共重合によつて製造されたフルオロカーボンエラストマーおよび U.S.P.No 2, 968, 649 に記載されているようにヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレンとの共重合によつて製造されたターポリマーである。

### 実施例

実施例において、すべての部は重量で示し、「Sartomer<sup>TM</sup> SR」の名称で Arco Chemical から市販されている多官能価アクリレートを使用する。有用な多官能価アクリレートには：

SR-213 1, 4-ブタンジオールジアクリレート

SR-290 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタクリレート

(ii) 該溶液を 2.5mm の湿潤厚さに流延し、  
(iii) 溶剤を一晩蒸発させ、次いで 100℃ の炉中に 1 時間置き 0.18~0.4mm の間の乾燥厚さを有するフィルムを得て、そして  
(iv) 0.15m<sup>3</sup>/分の窒素バースおよび 7.6m<sup>3</sup>/分でフィルムを移動させる間、電子ビームからの 225 Kev の高エネルギー電離放射線を照射してフィルムを架橋させることによつて架橋フィルムを製造した。

得られたフィルムを ASTM 試験法 D412 による引張強さおよび Shore A 硬度について試験した。幾つかの架橋フィルムでは、200℃ で 70 時間の加熱老化後に周囲温度で試験した。他のフィルムはこれらが高められた温度に加熱直後に試験した。結果を第 I 表に報告する。

第 I 表の比較フィルム C-1 は、多官能価アクリレートを省いたのを除いては実施例 1~7 のフィルムと同じである。

第 I 表の比較フィルム C-2 は同じフルオロカーボンエラストマーを使用して製造したが、多官

SR-295 ペンタエリトリオールテトラアクリレート

SR-350 トリメチロールプロパントリメタクリレート

SR-351 トリメチロールプロパントリアクリレート

SR-368 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアリクレート

SR-399 ジペンタエリトリオールヒドロキシペンタアクリレート

SR-444 ペンタエリトリオールトリアクリレート

が含まれる。

### 実施例 1~7

78 部のビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの実質的に非晶質コポリマーを、

(ii) 該コポリマーをメチルイソブチルケトン中に溶解させて 30% 溶液にし、

(iii) この溶液中に SR-351 に溶解させ、

能価アクリレートを省き、その代りに 100 部のコポリマーと好ましい熱硬化剤、すなわち、

2.1 部のビスフェノール A F

0.5 部のトリフェニルベンジルホスホニウムクロライド

3.0 部の酸化マグネシウムおよび

6.0 部の水酸化カルシウム

の混合物の混合物との無溶剤混合物をゴム用ロール機上でブレンドして製造し、本方法の工程 (iv) の代りに得られたフィルムをプレス (1000 psi ; 6.9 MPa) 中において 177℃ で 10 分間熱架橋させ、そして 260℃ で 24 時間後硬化させる工程に置き換えた。比較フィルム C-2 の厚さは 1.3mm であった。

第 I 表の比較フィルム C-3 および C-4 は、それぞれ 30 および 60 部のカーボンブラック (N990) を含有させた以外は C-2 と同様に製造した。

実施例 3, 4 および 5 のフルオロエラストマー組成物の加熱老化結果は優秀であり、現在商業用

途において高品質ジャケット付燃料ラインホースを供給している比較フィルムC-3の加熱老化と十分匹敵する。これとは対照的に現在燃料ラインチューブとして商業用に使用されているナイロンは破断点伸びがわずが30%（加熱老化前の200%に比較して）であることに立証されるようにわずか121℃で70時間の加熱老化させたとき脆くなった。

第 I 表

実施例No								比較フィルム			
	1	2	3	4	5	6	7	C-1	C-2	C-3	C-4
SR-351 (部)	2.5	5	10	15	20	10	10	--	--	--	--
照射量 (Mrads)	10	10	10	10	10	1	5	10	--	--	--
引張強さ (psi)	920	1475	2525	3435	4035	1100	2355	1090	1010	2000	2000
引張強さ (MPa)	6.3	10.2	17.4	23.7	27.8	7.6	16.2	7.5	7.0	13.8	13.8
破断点伸び (%)	500	350	200	200	110	300	360	> 800	250	200	120
破断点残留歪 (%)	18	6	12	6	6	25	12	25	3	3	6
100%モジュラス (psi)	220	550	1965	2945	4000	915	1570		225	900	1400
100%モジュラス (MPa)	1.5	3.8	13.6	20.3	27.6	6.3	10.8		1.6	6.2	9.7
硬さ (Shore A)	40	40	87	92	95	62	70		55	79	90
70時間後@200℃											
引張強さ (psi)			1900	1990	2405					1960	
引張強さ (MPa)			13.1	13.7	16.6					13.5	
破断点伸び (%)			250	220	110					190	
149℃で											
引張強さ (psi)			1040	2460	1970					690	
引張強さ (MPa)			7.1	17.0	13.6					4.8	
破断点伸び (%)			150	100	90					100	
177℃で											
引張強さ (psi)			650	1230	640						
引張強さ (MPa)			4.5	8.5	4.4						
破断点伸び (%)			50	80	60						

## 実施例 8 ~ 13

実施例 1 ~ 7 のフルオロカーボンエラストマー  
 コポリマー、100部およびカーボンブラツク  
 (CN990) 10部の無溶剤混合物をゴム用ロ  
 ール機上で混合し、プレス(1000psi ;  
 6.9MPa) 中において100℃で2分間成形し  
 て一連のフィルムを製造した。各フィルムの厚さ  
 は1.6~1.8mmの間であつた。若干のフィル  
 ムを次にC060からγ線を照射して架橋させ、  
 他のフィルムは第II表に示すように空気中で  
 2.5MeV電子ビーム(EB)に処した。

第 II 表

実施例No	照射(種類)	照射量(Hrads)	引張強さ(psi)	引張強さ(MPa)	破断点伸び(%)	破断点残留率(%)	100%モジュラス(psi)	100%モジュラス(MPa)	硬さ(Shore A)
8	EB	2	1615	11.1	250	12	1465	10.1	87
9	γ	2	1810	12.5	250	6	1750	12.1	88
10	EB	5	1840	12.7	110	6	1750	12.1	90
11	γ	5	2065	14.2	150	6	1975	13.6	89
12	EB	10	2145	14.8	80	6			88
13	γ	10	2365	16.3	100	6	2365	16.3	92

## 実施例 14 ~ 24

第III表に示すように多官能値アクリレートおよ  
 びその酢を変化させたのを除いて一連の架橋フィ  
 ルムを製造し、かつ、試験した。各フィルムは  
 0.2~0.3mmの間の乾燥フィルム厚さを有し  
 た。各々の照射量は10Hradであつた。

第 III 表

実施例	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
SR-351 (部)	2.5	5	10											
SR-368 (部)				2.5	5	10								
SR-295 (部)							2.5	5	10					
SR-399 (部)										2.5	5	10		
SR-213 (部)													10	10
MPO (部)														3
引張強さ (psi)	920	1475	2525	875	1310	2330	1310	1965	2835	1475	2210	2650	225	1650
引張強さ (MPa)	6.3	10.2	17.4	6.0	9.0	16.1	9.0	13.6	19.6	10.2	15.2	18.3	1.6	11.4
破断点伸び (%)	500	350	200	650	500	330	350	220	200	400	320	170	550	650
破断点残留歪 (%)	18	6	12	12	12	12	6	6	12	12	12	6		25
100%モジュラス (psi)	220	550	1965	215	220	735	325	1100	2290	245	735	2550		125
100%モジュラス (MPa)	1.5	3.8	13.6	1.5	1.5	5.1	2.2	7.6	15.8	1.7	5.1	17.6		0.9
硬さ (Shore A)	40	40	87	60	65	76	66	75	84	67	73	83	58	64

## 実施例 25 ~ 29

下記に mol % で示したビニリデンフルオライド  
および各種の共重合性、弗素含有モノマーから製  
造した異種のフルオロカーボンエラストマーコポ  
リマーを使用したのを除いて、実施例 1 ~ 7 と同  
様に一連の架橋フィルムを製造した。

実施例 No	<u>3</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
ビニリデン						
フルオライド	78	61	65	59	51	25
ヘキサフルオロ						
プロピレン	22	18	35	40	23	
テトラフルオロ						
エチレン	21				26	
クロロトリフルオロ						
エチレン				1		75

実施例 3 および 25 ~ 29 の各々において 10 部  
の SR-351 を使用し、そして、各々の照射量  
は 10 Mrad であった。試験結果を第 IV 表に示す。

第 IV 表

実施例 No	<u>3</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
引張強さ (psi)	2525	2945	1765	2330	2525	3085
引張強さ (MPa)	17.4	20.3	12.2	16.1	17.4	21.3
破断点伸び (%)	200	300	300	250	160	60
破断点残留歪 (%)	12	12	37	6	6	37
100%モジュラス (psi)	1965	980	980	1225	1965	
100%モジュラス (MPa)	13.6	6.8	6.8	8.5	13.6	
硬さ (Shore A)	87	70	66	72	77	91

実施例 30~34

カーボンブラックを省き、上記の対照フィルム  
C-2 の製造に使用した硬化剤、すなわち、  
0.525 部のビスフェノール A F  
0.125 部のトリフェニルベンジルホスホニ  
ウムクロライド  
0.75 部の酸化マグネシウム  
1.5 部の水酸化カルシウム

の量の 1/4 をブレンドに添加したのを除いて実  
施例 8~13 と同様に一連の架橋フィルムを製造  
した。これらのフィルムはプレス (1000 psi ;  
6.9 MPa) 中において 177℃ で 10 分間部分  
的に熱架橋させ、続いて、第 V 表に示すようにア  
ー線を照射し、さらに架橋させた。フィルムの試  
験を第 V 表に示す。第 V 表には、多官能画アクリ  
レートを省き、照射しない (比較フィルム C-5)  
または表示したように照射した (比較フィルム C  
-6) のいずれかを除いて実施例 30~34 のフ  
ィルムと同じである比較フィルム C-5 および C  
-6 も含む。

第 V 表

実施例 No	SR-351 (部)	照射量 (Hrads)	引張強さ (psi)	引張強さ (MPa)	破断点伸び (%)	破断点残留歪 (%)	100%モジュラス (psi)	100%モジュラス (MPa)	硬さ (Shore A)
C-6		1.0	815	5.6	570	18	135	0.9	56
C-5		0	810	5.6	610	18	140	1.0	54
34	5	4.1	2095	14.4	240	12	1195	8.2	76
33	10	4.1	2876	19.8	110	6	2800	19.3	88
32	10	1.0	2585	17.8	160	25	1695	11.7	82
31	10	0.58	2175	15.0	270	18	1360	9.4	78
30	10	0.28	2100	14.5	310	18	1145	7.9	76

実施例 35~37

カーボンブラックを添加し、かつ、対照フィ  
ルム C-2 の製造に使用した量の 1/2 に硬化剤の  
量を倍にしたのを除いて実施例 30~34 と同様  
に一連のフィルムを製造した。試験結果を第 VI 表  
に示す。

第 VI 表

実施例 No	35	36	37
SR-351	10	10	20
カーボンブラック	10	10	5
照射量 (Hrads)	0.1	0.5	0.5
引張強さ (psi)	2745	1875	2680
引張強さ (MPa)	18.9	12.9	18.5
破断点伸び (%)	450	300	250
破断点残留歪 (%)	25	3	6
100%モジュラス			
(psi)	470	625	1560
100%モジュラス			
(MPa)	3.2	4.3	10.8
硬さ (Shore A)	71	76	88

実施例 38~42

各々をアー線で架橋させた後、これらを 200  
℃ で 24 時間後硬化させたのを除いて実施例 30  
~34 のフィルムと同様に一連の架橋フィルムを

製造した。この結果を第VI表に示す。第VI表には200℃で70時間後に周囲温度で試験した横断面が0.139 inch (3.53 mm) のO-リングで行った圧縮永久歪 (ASTM D1414) のデータも報告する。

第VI表において、比較フィルムC-7およびC-8は、後硬化したのを除いてそれぞれC-5およびC-7と同じである。

#### 実施例43~49

実施例1~7の実質的に非晶質のコポリマー、多官能価アクリレートSR-351および実施例30~34と同様な硬化剤の1/4の硬化量の無溶剤混合物を混練することによつて一連の架橋フィルムを製造した。得られたフィルムの各々は厚さ約1.8 mmであり、プレス中において177℃で10分間部分的に熱架橋させた。γ-線ですらに架橋させた後、3種のフィルムを試験前に第VI表に示すように200℃で24時間後硬化させた。ポリアクリレートSR-351の量および照射量の変化を第VII表に示す。

第VI表

実施例No	SR-351 (部)	照射量 (Mrads)	引張強さ (psi)	引張強さ (MPa)	破断点伸び (%)	破断点残留量 (%)	100%モジュラス (psi)	100%モジュラス (MPa)	硬さ (Shore A)	圧縮永久歪 (%)
38	10	0.28	2345	16.2	230	6	1710	11.8	85	
39	10	0.58	2445	16.9	250	12	1865	12.9	85	
40	10	1.0	2485	17.1	160	18	1685	11.6	87	33
41	10	4.1	2930	20.2	110	6	2900	20.0	89	
42	5	4.1	2200	15.2	230	6	1250	8.6	76	
C-7	0	0	815	5.6	600	12	135	0.9	54	53
C-8	0	0	840	5.8	600	12	135	0.9	56	53
C-3	0	0	2000	13.8	200	3	900	6.2	79	16

第VII表

実施例No	SR-351 (部)	パラライト (部)	照射量 (Mrads)	後硬化	引張強さ (psi)	引張強さ (MPa)	破断点伸び (%)	破断点残留量 (%)	100%モジュラス (psi)	100%モジュラス (MPa)	硬さ (Shore A)
43	10	0.54	なし	なし	2100	14.5	300	6	855	5.9	76
44	20	0.54	なし	なし	2805	19.3	250	6	425	2.9	90
45	20	0.54	なし	なし	2045	14.1	250	6	270	1.9	82
46	5	4	あり	あり	2200	15.2	230	6	1250	8.6	76
47	10	1	あり	あり	2485	17.1	160	18	1685	11.6	87
48	10	4	なし	なし	2875	19.8	110	6	2800	19.3	88
49	10	4	あり	あり	2930	20.2	110	6	2900	20.0	89

### 実施例 5 0

実施例 3 のフルオロカーボンエラストマーコポリマー 100 部に、10 部の SR-351、30 部のカーボンブラック (N990) および 1.5 部のカルナウバワックスをゴム用ロール機上で添加した。得られた組成物を押出して約 1.3 mm および肉厚 0.5 mm を有するチューブを形成した。225 Kev の E-ビームを照射し、合計 20 Mrad の照射で各 4 方向から 5 Mrad で照射した後、イソオクタンとトルエンの等容積部である ASTM の「Reference Fuel C」の約 4 l のタンクの下部に 30.5 cm の長さに取り付けることによつて燃料ラインとして使用するための試験をした。7 日後にチューブからの透過は 2 g であった。General Motors の規格では、10 g の透過は許容され、そして、同じ寸法の商業用フルオロエラストマー燃料ラインは 4 g の透過であった。

### 実施例 5 1

実施例 3 のコポリマー (ビニリデンフルオリド / ヘキサフルオロプロピレン 78 / 22) をジ

コポリマーをビニリデンフルオリド、プロピレンおよびテトラフルオロエチレンのモル比 33 : 15 : 52 のコポリマーである「Aflas」200 と置換えたのを除いて実施例 1 ~ 7 と同様の一連の架橋フィルムを製造した。SR-351 多官能画アクリレート量、照射量および試験結果を第 IX に示す。

エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートに溶解させ 20 重量 % 溶液を形成した。この溶液に 100 部のコポリマー固体に基づいて 10 重量部の SR-351 を添加した。この改質溶液の一部と ZnS 燐光粉末とを 8 : 1 の燐光粉末 : コポリマー比で混合してペーストを製造した。この燐光ペーストをうすい膜として可溶性、透明電極上にスクリーン印刷し、104℃で15分乾燥させ、窒素バージ下、225 Kev で 3 Mrad の線量で E-ビーム照射してルミネツセント膜を架橋させた。この膜上に BaTiO<sub>2</sub> : コポリマー 4 : 1 で改質溶液から製造した絶縁用ペーストをスクリーン印刷し、これを 104℃で30分間乾燥させた。この膜上にエポキシ樹脂中の Ag フレークのペーストをスクリーン印刷し、104℃で2時間硬化させて導電性電極を形成した。このように形成したエレクトロルミネツセント表示パネルは、400 Hz での 120 V の A. C. 電圧で 31.7 ft-l (109 cd/m<sup>2</sup>) の輝度を示した。

### 実施例 5 2 ~ 5 5

第 IX 表

実施例 No	SR-351 (部)	照射量 (Mrads)	引張強さ (psi)	引張強さ (MPa)	破断点伸び (%)	破断点残留率 (%)	100%モジュラス (psi)	100%モジュラス (MPa)
52	2.5	10	2000	13.8	6	200	1.4	1.4
53	5	10	2855	19.7	6	300	2.1	2.1
54	10	10	2750	19.0	6	1000	6.9	6.9
55	15	10	2430	16.8	6	860	5.9	5.9
C-9	0	10	2200	12.7	6	200	1.0	1.0
C-10	0	200	600	4.1	25	200	1.4	1.4

## 実施例 56 ~ 60

すべて10部である種々の多官能基アクリレートを使用したのを除いて実施例52~55と同様な方法で一連の架橋フィルムを製造した。照射量は10Mradに維持した。この結果は第X表である。

第 X 表

実施例No	56	57	58	59	60
SR-351 (部)	2625	2000	2250	1875	10
SR-350 (部)	18.1	13.8	15.3	12.9	3000
SR-368 (部)	280	400	270	450	20.7
SR-290 (部)	6	12	12	12	180
SR-213 (部)	500	250	750	200	12
SR-444 (部)	4.3	1.7	5.2	1.4	2000
引張強さ (psi)	70	64	73	55	13.8
引張強さ (MPa)					75
破断点伸び (%)					
破断点残留歪 (%)					
100%モジュラス (psi)					
100%モジュラス (MPa)					
硬さ (Shore A)					